

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 508 158 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92104445.9

(51) Int. Cl.⁵: **C04B 28/02, C04B 24/00,**
///(C04B28/02,22:08,24:16,24:38,
40:06)

(22) Anmeldetag: 15.03.92

(30) Priorität: 12.04.91 CH 1099/91

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.10.92 Patentblatt 92/42

(36) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT
SE

(71) Anmelder: Sika AG, vorm. Kaspar Winkler &
Co.
Tüffenwies 16-22
CH-8048 Zürich(CH)

(72) Erfinder: Bürge, Theodor A.
Waldrütistrasse 3
CH-8954 Geroldswil(CH)
Erfinder: Mäder, Urs
Dorfstrasse 17
CH-8500 Frauenfeld(CH)

(74) Vertreter: Blum, Rudolf Emil Ernst et al
c/o E. Blum & Co Patentanwälte Vorderberg
11
CH-8044 Zürich(CH)

(54) Abbindeverzögerer für das Nassspritzverfahren.

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung eines neuen Abbindeverzögerers für das Nassspritzverfahren, wobei die Abbindezeit verlängert und beispielsweise so stark verzögert ist, dass das Spritzgut aus einem Transportbetonwerk auf die Baustelle geliefert werden kann und dort während Tagen verarbeitbar bleibt, aber durch Zugabe eines Abbindebeschleunigers jederzeit zum Abbinden und raschen Erhärten gebracht werden kann.

EP 0 508 158 A2

Die Erfindung betrifft einen neuen Abbindeverzögerer für das Nassspritzverfahren.

Die Abbindeverzögerung von Mörtel und Beton hat heute einen festen Platz im Bau eingenommen.

Im unverzögerten Mörtel und Beton beginnt der Abbindeprozess nach 1 bis 5 Stunden, je nach Temperatur und Zementart.

- 5 Durch geeignete Zusatzmittel kann der Zeitpunkt des Abbindebeginns um einige Stunden oder sogar Tage hinausgeschoben werden, wodurch der Mörtel und Beton länger transportierbar, vibrierbar und verformbar bleibt. Dadurch eröffneten sich dem Ingenieur, Architekten und Unternehmer interessante Wege für sein Schaffen. Durch die gewünschte Abbindeverzögerung wird der anschliessende Erhärtungsprozess keinesfalls verlangsamt. Im Gegenteil, ein guter Abbindeverzögerer wirkt, sobald die Erhärtung einsetzt, gleichzeitig als Erhärtungsbeschleuniger. Bekannte, abbindeverzögernde Zusatzmittel enthalten Polyhydroxylverbindungen wie Saccharose, Glucose, Polyalkohole oder andere zuckerähnliche Stoffe, Hydroxy- und Polyhydroxycarbonsäuren und deren Salze wie Adipin-, Zitronen-, Itacon-, Milch-, Wein-, Malon- und Fumarsäure, anorganische Phosphorverbindungen wie Ortho-, Meta-, Pyro- oder Polyphosphate. Als organische Phosphorverbindungen wurden Phosphonsäuren mit Hydroxyl- und/oder Aminogruppen, z.B. "Dequest" der Firma Monsanto, vorgeschlagen.

Es ist bereits bekannt, und in der EP-A 0 177 308 beschrieben, Phosphonsäuren als Verzögerungsmittel für das Zementieren von Bohrlöchern zu verwenden. Die Anforderungen dabei sind jedoch besonders auf hohe Temperaturen ausgelegt, welche 200°C übersteigen können. Bei dieser Bohrschlämme wird Zement und Wasser als Slurry verwendet.

- 20 Beschrieben wird auch eine Zumischung von Abbindebeschleunigern, allerdings zu der Ausgangsmischung und nicht erst zu einem späteren Zeitpunkt. Die vorgeschlagenen Beschleuniger wie Natriumsilikatlosung, Paraformaldehyd oder Calciumchlorid sind bei Nassspritzverfahren heute nicht mehr brauchbar. Natriumsilikat bewirkt einen Abfall der Druckfestigkeit um über 50 %, Paraformaldehyd ist giftig und Calciumchlorid führt zu Korrosion an den Armierungseisen. Bei der Bohrlochzementierung spielen diese Nachteile keine grosse Rolle.

In der FR-A 2 230 600 werden Phosphonsäuren als Abbindeverzögerer für Gips angesprochen.

Die Abbindeverzögerer haben auch einen gewissen Dispergierungseffekt, welcher eine Viskositätsverminderung des Bindemittel-Wasser-Gemisches bewirkt; dadurch wird eine gute Verarbeitbarkeit bei tieferem Wassergehalt erreicht.

- 30 Geringerer Wasserzusatz bewirkt aber nicht nur eine Verbesserung sämtlicher Betoneigenschaften, sondern auch einen raschen Verlust der Verarbeitbarkeit des Mörtels und Betons durch Ansteifen des Bindemittel-Wasser-Gemisches.

Durch Kombination von verschiedenen der beschriebenen Abbindeverzögerer kann dieses Ansteifen mindestens zum Teil verzögert werden. Besonders geeignete Kombinationen sind solche mit einer Tricarbonsäure wie Zitronensäure.

- 35 Die Entwicklung im Spritzbeton und in der maschinellen Betonsanierung geht immer mehr in Richtung des Nassspritzverfahrens. Die Vorteile liegen in der hohen Spritzleistung, der hohen, konstanten Qualität des Endproduktes, des minimalen Rückpralls und der geringen Staubentwicklung. Das Nassspritzverfahren von Mörtel und Beton ist bisher nur auf Grossbaustellen zum Einsatz gekommen, weil das Verfahren nur bei grossen Spritzleistungen mit grossen Beton- und Mörtelkubaturen wirtschaftlich war. Ein Nassspritzbeton oder -mörtel kann nur in einer weichplastischen Konsistenz verarbeitet werden. Bisher war es nicht möglich, die Konsistenz des Betons oder Mörtels über Stunden oder Tage konstant zu halten. Damit eine pumpfähige Konsistenz und eine optimale Beschleunigung erzielt werden konnte, musste der Beton oder Mörtel kurz vor der Verarbeitung mit einem Betonverflüssiger (BV) oder Hochleistungsbetonverflüssiger (HBV) auf der Baustelle aufgemischt werden. Nicht alle Fahrmischer sind in der Lage, kleine Dosierungen von Verflüssigern optimal zu vermischen. Bei Unterbrüchen steifte der Beton rasch an, so dass die Schlauchleitungen und allenfalls die Spritzmaschine bei einem längeren Unterbruch gereinigt werden mussten. Das Reinigen der Nassspritzmaschine ist gegenüber dem Reinigen der Trockenspritzmaschine immer als entscheidender Nachteil dargestellt worden. Das Reinigen der Nassspritzmaschine erfolgt mit sehr viel Wasser durch Ausspülen sämtlicher Teile, während im Trockenspritzverfahren die Maschine und die Schläuche einfach mit der vorhandenen Pressluft ausgeblasen werden können. Bisher musste im Nassspritzverfahren immer der gesamte Fahrmischerinhalt verspritzt werden, was unter Umständen zu unnötigen Spritzschichten führte.

- 55 Gerade im innerstädtischen Baubetrieb, wo heute im 24-Stunden-Betrieb gearbeitet wird, musste ebenfalls das Betonwerk seinen Betrieb während 24 Stunden gewährleisten. Dadurch sind Klagen wegen Nachtruhestörung durch den Bauverkehrslärm eingegangen.

Im Trockenspritzverfahren ist das Trockengemisch mit einer Eigenfeuchte des Kies/Sandgemisches, die kleiner ist als 4 %, während maximal 4 Stunden haltbar.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, einen Abbindeverzögerer für das Nassspritzen von Mörtel und Beton bereitzustellen, der bewirkt, dass deren Abbindezeit verlängert und beispielsweise so stark verzögert ist, dass sie aus einem Transportbetonwerk auf die Baustelle geliefert werden können und dort während Stunden oder Tagen verarbeitbar bleiben, und dass sie, sofern notwendig, durch Zugabe eines Abbindebeschleunigers am Verwendungsort jederzeit rasch zum Erhärten bzw. zum sofortigen Ansteifen gebracht werden können.

Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht ferner darin, Beton oder Mörtel für das Nassspritzverfahren so herzustellen, dass

- bei allfälliger Verwendung von Verflüssigern oder Hochleistungsverflüssigern, diese bereits im Betonwerk zugegeben werden können,
- der Beton oder Mörtel sich während einer Zeitspanne bis maximal zwei Tage in der Konsistenz nicht wesentlich verändert und förderbar bleibt,
- der Beton oder Mörtel jederzeit mit einem geeigneten Abbindebeschleuniger in Mengen, die das notwendige Abbindeverhalten garantieren, verspritzt werden kann,
- bei längeren Unterbrüchen die Maschine nicht gereinigt werden muss,
- trotz der Abbindeverzögerung kein Festigkeitsabfall in den Früh- und Endfestigkeiten auftritt.

Das besagte Ziel wird erreicht durch Abbindeverzögerer für hydraulische Bindemittel oder hydraulische Bindemittel in Mörtel oder Beton, die Phosphonoalkantricarbonsäuren, deren Salze und/oder Ester ein- und/oder mehrwertiger Alkohole enthalten.

Hydraulische Bindemittel, für die die erfindungsgemässen Abbindeverzögerer verwendet werden können, sind dem Fachmann gut bekannt. Beispielsweise wird der erfindungsgemässe Abbindeverzögerer unter anderem zusammen mit diversen Zementen, gebranntem Oelschiefer und hydraulisch härtendem Kalk verwendet.

Die Phosphonoalkantricarbonsäuren, deren Salze und/oder Ester verzögern das Ansteifen des Zementleims nicht nur in dem Rahmen, wie das von herkömmlichen Abbindeverzögerern bekannt ist, sondern sie verhindern dies während Stunden oder Tagen praktisch vollständig.

Ueberraschend wurde gefunden, dass ein derart langzeitverzögerter Beton oder Mörtel, den Baustellenbedingungen entsprechend, jederzeit mit einem hochreaktiven Abbindebeschleuniger zum sofortigen Ansteifen, Abbinden und raschen Erhärten gebracht werden kann. Die Festigkeitsentwicklung zeigte keine Unterschiede zu nicht abbindeverzögertem Beton oder Mörtel.

Ferner konnte festgestellt werden, dass unter Verwendung des erfindungsgemässen Abbindeverzögerers hergestellter Beton und Mörtel intensiver reagiert und für die gleiche Abbindebeschleunigung geringere Mengen Abbindebeschleuniger benötigt als unverzögerter Beton und Mörtel.

Hervorragende Resultate zeigte die Verwendung von 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (3-Carboxy-4-phosphonoadipinsäure), deren Alkalisalze und/oder deren Ester mit ein- und/oder mehrwertigen Alkoholen. Als Abbindebeschleuniger, welche kurz vor der Einbringung des Mörtels oder Betons zugesetzt werden, kommen lösliche Alkali- und/oder Erdalkalisalze und/oder Alkalialuminate und/oder Alkalisilikate sowie Salze 3- und/oder 4-wertiger Kationen infrage.

Die Abbindebeschleuniger bestehen vorzugsweise mindestens im wesentlichen aus Kaliumaluminaten und/oder Kaliumcarbonaten und/oder Kaliumhydroxyden, wobei vorteilhafterweise der Aluminiumgehalt 5-15 %, der Carbonat-Gehalt 0-15 % und der Hydroxid-Gehalt 0,2-10 % beträgt.

Ein überraschender Effekt bezüglich Verlängerung der Verarbeitungszeit entsteht bei der Kombination mit Hochleistungsbetonverflüssigern auf der Basis von sulfonsäurehaltigen Polymeren, basierend auf Melamin, Naphthalin, Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylverbindungen, Phenol, Styrol und Lignin.

Die Eigenschaften der unter Verwendung der erfindungsgemässen Abbindeverzögerer hergestellten Betone und Mörtel können gegebenenfalls durch Zusatz üblicher Mengen von Luftporenmitteln und/oder Thixotropierungsmitteln weiter modifiziert werden. Luftporenmittel, die für Beton und Mörtel geeignet sind, sind dem Fachmann bestens bekannt und umfassen Tenside auf natürlicher oder synthetischer Basis, wie z.B. Wurzelharze, Kolophonium, Abietinsäuresalze, Alkyl- oder Aryl-Sulfonate, Alkyl- oder Alkyl-Aryl-Ethylenoxidaddukte, usw. Als bevorzugte Thixotropierungsmittel können z.B. quellfähige Celluloseether, Alginat und/oder Polysaccharide zugegeben werden.

Spritzbetone und -mörtel, welche die erfindungsgemässen Abbindeverzögerer enthalten, können mit Wasser/ Zement-Werten (W/Z) in den bekannten Grössenordnungen verwendet werden. Meistens wird bei W/Z von 0.5 ± 0.2 gearbeitet.

Durch die Bereitstellung des erfindungsgemässen Abbindeverzögerers für das Nassspritzverfahren eröffnen sich beim Nassspritzen neue Möglichkeiten.

Durch die Verwendung der erfindungsgemässen Abbindeverzögerer für die Herstellung von Spritzbetonen und -mörteln können neben der Erzielung ökologischer und wirtschaftlicher Vorteile neue Anwendungs-

gebiete für das Nassspritzverfahren erschlossen werden, wie beispielsweise:

- Mehrphasenvortrieb im Tunnelbau
- Rollen- und Gleitschalungsbau
- Bau-, Gruben- und Felsicherung
- schalungsfreie Konstruktionen
- Betonsanierung.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Die Wirkung der PBTC (2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure) und einiger ihrer Ester soll anhand der in den Tabellen 1 bis 3 aufgelisteten Beispielen demonstriert werden.

Die Tabellen 1 und 2 zeigen die Verarbeitbarkeit in Funktion der Zeit (nach DIN 1045), Tabelle 3 den Abbindebeginn in Stunden (SIA 215 mod.). Um gute Vergleichsmöglichkeiten zu schaffen wurde für alle Beispiele die gleiche Grundzusammensetzung, d.h. ein Mörtel mit einem Zement-Sand-Verhältnis (Z/S) von 1:3, und einem Wasser-Zement-Verhältnis (W/Z) von 0.44 gewählt; die Additivkonzentration ist angegeben als das Gewicht der 50 %igen Additiv(Verzögerer)-Lösungen, bezogen auf das Gewicht an hydraulischem Bindemittel.

Ein grosser Vorteil der PBTC gegenüber bekannten Verzögerern ist ihre Polyfunktionalität.

Durch Umsetzung mit Alkoholen lassen sich Reaktionsprodukte mit verbesserten Eigenschaften herstellen.

Beispiel Ester 1:

1 mol einer 50 %igen wässrigen Lösung von PBTC und 2-Aminomethylpropanol wurden zusammen am Rotationsverdampfer 2 Stunden bei 90 °C unter Wasserstrahlvakuum erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnte man den entstandenen Ester mit Wasser auf einen Festkörpergehalt von 50 %.

Beispiel Ester 2:

In einem 1 l Rundkolben wurde die wässrige PBCT Lösung vorgelegt und anschliessend der Alkohol (2,2'-Dipropylenglykol, Molverhältnis 1:3) zugegeben. Die Mischung wurde auf dem Wasserbad am Rotationsverdampfer unter Vakuum langsam auf 90 °C erhitzt. Nach ca. 1 Stunde Reaktionszeit wurde der Reaktionskolben gewogen und die abdestillierte Wassermenge sowie die Säurezahl bestimmt.

Nach ca. einer weiteren Stunde bei 90 °C (20 mm Hg) veränderte sich die Säurezahl nicht mehr, der Veresterungsgrad betrug ca. 66 %. Nach dem Abkühlen verdünnte man den entstandenen Ester mit Wasser auf 50 %.

Beispiel Ester 3:

Eine wässrige PBCT-Lösung wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft und danach mit Glycolsäure (55 %, Molverhältnis 1:2) versetzt. Nach Zugabe von Molekularsiebe 4Å und einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure wurde für 5 Stunden bei 90 °C am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnte man den entstandenen Ester mit Wasser auf 50 %.

Beispiel Ester 4:

Herstellung analog Beispiel 1, Alkohol = 2-Aethoxyethanol. Nach dem Abkühlen verdünnte man den entstandenen Ester mit Wasser auf 50 %.

Die Vorteile der modifizierten Verbindungen gegenüber PBTC sind in den Tabellen 1 bis 3 dargestellt. Zusammengefasst sind diese:

- geringere Tendenz zum Ansteifen
- höhere Dosierungssicherheit bei geringen Dosierungen
- Senkung der Rohmaterialkosten durch Verwendung billiger Alkohole
- Verlängerung der Verzögerungszeit bei nachfolgend schnellem Abbinden
- gezielte Luftporenbildung für bessere Frost- und Tausalzbeständigkeit.

Tabelle 1: Verarbeitbarkeit in Funktion der Zeit (nach DIN 1045)

Zusatz von PBTC

ADDITIV	ABM (0')	ABM (30')	ABM (45')	ABM (60')	ABM (120')	ABM (180')	ABM (240')	Luft (0')	Luft (240')
	in mm	in mm	in mm	in mm	in mm	in mm	in mm	in %	in %
PBTC	103/167	103/173	102/171	101/157	98/154	99/152	100/144	1.6	2.3
Ester 2	102/172	103/172	103/175	102/174	100/158	99/152	97/139	4.7	3.1

Mörtel: Z/S = 1/3; W/Z = 0.44; Additiv Konzentration = 0.2 Gew.-%
 SAND: Normsand: 0-5 mm, ZEMENT: OPC, ABM = Ausbreitmass

Tabelle 2: Verarbeitbarkeit in Funktion der Zeit (nach DIN 1045)

Zusatz von PBTC /sulfoniertem Vinylcopolymer mix

ADDITIV	ABM (0')	ABM (30')	ABM (45')	ABM (60')	ABM (120')	ABM (180')	ABM (240')	Luft (0')	Luft (240')
	in mm	in mm	in mm	in mm	in mm	in mm	in mm	in %	in %
PBTC	113/182	106/179		109/187	112/190	109/181	104/169	4.4	3.0
Ester 2	112/196	127/217		119/199	115/195	116/194	112/186	5.2	4.0

Mörtel: Z/S = 1/3; W/Z = 0.44; Additiv Konzentration = 0.2 Gew.-%; Vinylcopolymer: 1%,
 SAND: Normsand: 0-5 mm, ZEMENT: OPC, ABM = Ausbreitmass

Tabelle 3 : Abbindebeginn in h (SIA 215 mod.) in Funktion der Dosierung von PBTC und verschiedener Ester

Dosierung Verzögerer	0.1 %	0.3 %	0.6 %	1.0 %	1.5 %
PBTC	5.5	29.5	51	4.5	3.5
Ester 1	4.5	8.0	> 24	-	
Ester 2	4.0	8.75	26	48	> 72
Ester 3	4.0	9.0	> 24		
Ester 4	4.25	13.25	> 24		

Mörtel Z/S = 1/3; W/Z = 0.44; Additivkonzentration = variabel

Sand: Normsand 0-5 mm, Zement: OPC

Die nachfolgende Tabelle 4 zeigt die Festigkeitsentwicklung der unterschiedlich lang verzögerten Nassspritzbetone nach Zugabe des Abbindebeschleunigers.

Tabelle 4

Druckfestigkeit von Nassspritzbeton mit 450 kg Zement pro m ³ . W/Z 0,43, Temperatur 18 ° C, geprüft an Bohrkernen von 5 cm Höhe und 5 cm Durchmesser.						
Zusatzmittel-Verzögerer	Dosierung %	Verarbeitungs-Zeit (Std.)	Beschleuniger Dos. (%)	Druckfestigkeit MPa nach		
				7 Tg	28 Tg	90 Tg
PBTC	1,0	2	4,5	35	42	51
Ester 4	1,0	8	4,5	38	43	58
Ester 4	1,4	20	4,2	29	36	55
Ester 2	1	11	5	34	39	56

Patentansprüche

- Abbindeverzögerer für das Nassspritzverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass er
 - Phosphonoalkantricarbonsäuren und/oder
 - Salze von Phosphonoalkantricarbonsäuren und/oder
 - Ester von Phosphonoalkantricarbonsäuren mit einwertigen Alkoholen und/oder
 - Ester von Phosphonoalkantricarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen enthält.
- Abbindeverzögerer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Abbindeverzögerer 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und/oder deren Salze und/oder deren Ester enthält.
- Abbindeverzögerer gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Ester die Ester mit 2,2'-Dipropylenglykol, 2-Aethoxyethanol, 2-Aminomethylpropanol oder -Hydroxycarbonsäuren, vorzugsweise -Hydroxiessigsäure verwendet werden.
- Abbindeverzögerer gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Abbindeverzögerer als eine stabile Lösung mit Betonverflüssiger oder Hochleistungsbetonverflüssiger vorliegt.
- Hydraulisch abbindende Mischung mit Abbindeverzögerer nach einem der Ansprüche 1 bis 4.
- Hydraulisch abbindende Mischung gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie Beton oder Mörtel ist.
- Hydraulisch abbindende Mischung gemäss Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass ausserdem Betonverflüssiger oder Hochleistungsbetonverflüssiger, insbesondere Ligninsulfonsäure und/oder sulfonierte Melamin-Formaldehyd-Kondensate und/oder Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate und/oder sulfonierte Vinyl-Copolymere und/oder Acryl-Copolymere, in einer Dosierung von 0,2 - 5%, bezogen auf das Gewicht an hydraulischen Bindemitteln vorhanden ist.
- Hydraulisch abbindende Mischung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass ausserdem ein Thixotropierungsmittel, insbesondere quellfähige Celluloseaether und/oder Alginate und/oder Polysaccharide, vorhanden ist.
- Hydraulisch abbindende Mischung gemäss einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausserdem ein Luftporenmittel auf Basis natürlicher und/oder synthetischer Tenside enthält.
- Hydraulisch abbindende Mischung gemäss einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die hydraulische Bindemittelmischung im Ortsbeton, Transportbeton, Trocken- oder Nassspritzmörtel oder -beton verwendet wird.
- Abbindebeschleuniger zur Verwendung mit dem Abbindeverzögerer nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Abbindebeschleuniger mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, umfassend:

- Alkalialuminate
- Alkalisilikate
- lösliche Alkalisalze
- lösliche Erdalkalisalze
- lösliche Salze 3-wertiger Kationen und
- lösliche Salze 4-wertiger Kationen enthält.

12. Abbindebeschleuniger gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass er Kaliumaluminate und/oder Kaliumsilikate und/oder Kaliumhydroxid und/oder Kaliumcarbonat enthält.

13. Verwendung einer hydraulisch abbindenden Mischung nach einem der Ansprüche 5 bis 10, mit einem Abbindebeschleuniger nach einem der Ansprüche 11 oder 12 zur Steuerung des Abbindeverhaltens des hydraulischen Bindemittels oder des hydraulischen Bindemittels in Mörtel oder Beton, dadurch gekennzeichnet, dass der Abbindebeschleuniger der hydraulisch abbindenden Mischung erst zu dem Zeitpunkt beigegeben wird, zu welchem die Erhärtung der Mischung kurzfristig gewünscht ist.

14. Verwendung gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Dosierung des Abbindeverzögerers in der hydraulisch abbindenden Mischung 0.01... 5% des Gewichts des hydraulischen Bindemittels beträgt.

15. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Dosierung des Abbindebeschleunigers 0.5 ... 10%, bezogen auf das Gewicht des hydraulischen Bindemittels, beträgt.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 508 158 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(21) Anmeldenummer: **92104445.9**(51) Int. Cl.⁵: **C04B 28/02, C04B 24/00,**
/(C04B28/02,22:08,24:16,24:38,
40:06)(22) Anmeldetag: **15.03.92**(30) Priorität: **12.04.91 CH 1099/91**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.10.92 Patentblatt 92/42(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT
SE(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **21.04.93 Patentblatt 93/16**(71) Anmelder: **Sika AG, vorm. Kaspar Winkler &**
Co.**Tüffenwies 16-22**
CH-8048 Zürich(CH)(72) Erfinder: **Bürge, Theodor A.****Waldrütistrasse 3**
CH-8954 Geroldswil(CH)Erfinder: **Mäder, Urs****Dorfstrasse 17**
CH-8500 Frauenfeld(CH)(74) Vertreter: **Blum, Rudolf Emil Ernst et al**
c/o E. Blum & Co Patentanwälte Vorderberg
11
CH-8044 Zürich (CH)(54) **Abbindeverzögerer für das Nassspritzverfahren.**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung eines neuen Abbindeverzögerers für das Nassspritzverfahren, wobei die Abbindezeit verlängert und beispielsweise so stark verzögert ist, dass das Spritzgut aus einem Transportbetonwerk auf die Baustelle geliefert werden kann und dort während Tagen verarbeitbar bleibt, aber durch Zugabe eines Abbindebeschleunigers jederzeit zum Abbinden und raschen Erhärten gebracht werden kann.

EP 0 508 158 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 4445
Seite 1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 177 308 (HALLIBURTON CO.) * Seite 2, Zeile 30 - Seite 3, Zeile 7 * * Seite 8, Zeile 10 - Zeile 15 * * Seite 9, Zeile 34 * * Seite 18, Zeile 26 - Seite 19, Zeile 10 * siehe Ansprüche 1(e), 2, 10, 13, 14 * Seite 21, Zeile 25 - Seite 22, Zeile 21 * ---	1,2,5,6, 8,10,11, 13	C04B28/02 C04B24/00 /(C04B28/02, 22:08, 24:16, 24:38,40:06)
X	FR-A-2 230 600 (HENKEL & CIE GMBH) * Seite 1, Zeile 21 - Seite 2, Zeile 30 * * Seite 3, Zeile 10 - Zeile 14; Anspruch 3 * ---	1,2,5,6, 10	
P,Y	EP-A-0 465 991 (SIKA AG) * Ansprüche *	1,4-8, 10-15	
P,Y	GB-A-2 240 334 (SANDOZ LTD) * Ansprüche *	1,4-8, 10-15	
A	US-A-4 040 854 (L.J.PERSINSKI ET AL.) * Ansprüche 1,3 *	1,2,5,6	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 2, 13. Januar 1986, Columbus, Ohio, US; abstract no. 9781d, Seite 258 ; * Zusammenfassung * & JP-A-60 131 855 (DENKI KAGAKU KOGYO K.K.) --- -/--	1,4,7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	22 FEBRUAR 1993	THEODORIDOU E.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 4445
Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 2, Juli 1986, Columbus, Ohio, US; abstract no. 11015w, Seite 294 ; * Zusammenfassung * & JP-A-61 040 854 (FUJISAWA PHARMACEUTICAL CO.) -----	1,5,6,10
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchemort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 22 FEBRUAR 1993	Prüfer THEODORIDOU E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		